

SUBSTRAT REVETU D'UNE COUCHE DIELECTRIQUE ET PROCEDE ET INSTALLATION POUR SA FABRICATION

5 La présente invention se rapporte au domaine des revêtements en couche mince à base de diélectrique, notamment de type oxyde, nitrure ou oxynitrure métallique, déposés sur des substrats transparent, notamment en verre à l'aide d'une technique de dépôt sous vide.

10 L'invention concerne un substrat revêtu, un procédé de fabrication, une installation de fabrication et l'application du substrat et/ou du procédé à la réalisation de vitrages et notamment de double vitrages ou de vitrages feuilletés comportant au moins un substrat selon l'invention.

15 En effet, en vue de la fabrication de vitrages dits " fonctionnels ", on dépose usuellement sur au moins un des substrats qui les composent une couche mince ou un empilement de couches minces, afin de conférer aux vitrages des propriétés optiques, par exemple anti-réfléchissantes, des propriétés dans l'infra-rouge (basse émissivité) et/ ou des propriétés de conduction électrique. Des couches à base de diélectrique oxyde et/ou nitrure sont fréquemment utilisées, par exemple de part et d'autre d'une couche d'argent ou couche d'oxyde métallique dopé, ou en tant que
20 couche interférentielle dans des empilements alternant des diélectriques à bas et à haut indice de réfraction.

25 Les couches déposées par pulvérisation cathodique sont réputées un peu moins résistantes chimiquement et mécaniquement que les couches déposées par voir pyrolytique. Aussi, a été développée la technique expérimentale d'assistance au dépôt par faisceaux d'ions, dans laquelle on bombarde une couche avec un faisceau d'ions par exemple d'oxygène ou d'argon qui permet d'augmenter la compacité et l'adhérence de la couche au substrat porteur. Cette technique n'a longtemps été applicable qu'à des substrats de très petites dimensions, vu les problèmes posés notamment en terme de convergence entre d'une part le faisceau d'ions provenant
30 d'une source très localisée et d'autre part les particules issues de l'évaporation ou de la pulvérisation de la cible.

35 Le document EP 601 928 expose un traitement de façon séquentielle de la couche déposée, en procédant d'abord au dépôt d'une couche dans une enceinte de pulvérisation, puis en bombardant cette couche de diélectrique après son dépôt avec un faisceau d'ions " à faible énergie " issu d'une source ponctuelle, ayant une

énergie permettant de limiter la pulvérisation de la couche sous l'impact des ions du faisceau, typiquement moins de 500 eV et de l'ordre d'une centaine d'eV.

Ce traitement vise essentiellement à augmenter la durabilité physique et/ou chimique de la couche, par densification de la couche, et permet d'atteindre une plus
5 faible rugosité de surface de la couche, favorisant le " nappage " ultérieur d'une couche déposée ultérieurement dessus.

Ce traitement présente néanmoins l'inconvénient de ne pouvoir être opéré que sur une couche complètement déposée.

Un autre inconvénient de ce traitement est qu'il ne permet qu'une
10 densification de la couche ainsi traitée et que cette densification provoque une augmentation de l'indice de réfraction de la couche ainsi traitée. Les couches ainsi traitées ne peuvent donc se substituer aux couches non traitées, en raison de leurs propriétés optiques différentes, et imposent de redéfinir entièrement les systèmes de couches dans lesquels le matériau doit être inclus.

15 De plus, ce traitement n'est pas optimisé pour être opéré sur un substrat de grande dimension, par exemple pour la réalisation d'un vitrage architectural.

En outre, ce procédé n'est pas du tout compatible avec le procédé de pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique et de préférence réactive en présence d'oxygène et/ou d'azote, notamment en raison de
20 pression de travail très différentes ; à l'époque de cette invention, les sources ioniques fonctionnaient à des pressions 10 à 100 fois inférieures aux pressions utilisées pour les procédés de pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique et de préférence réactive en présence d'oxygène et/ou d'azote.

25 Plus récemment, des sources ioniques ont été développées qui sont mieux compatibles avec un procédé de dépôt de couche par pulvérisation cathodique, en résolvant en particulier le problème de convergence des faisceaux de particules et en améliorant l'adéquation entre la taille et la géométrie d'une part de la cathode et d'autre part de la source ionique. Ces systèmes, connus sous le nom de " source
30 linéaire ", sont décrits notamment dans les documents US 6 214 183 ou US 6 454 910.

Le document WO 02/46491 décrit l'utilisation d'une source de ce type pour la réalisation d'une couche fonctionnelle d'oxyde d'argent par pulvérisation cathodique à partir d'une cible d'argent avec bombardement par un faisceau d'ions oxygène. Le
35 faisceau d'ions est utilisé pour densifier le matériau argent et le transformer en une

couche contenant de l'oxyde d'argent. Par suite de la densification, la couche d'oxyde d'argent est capable d'absorber et/ou de réfléchir significativement les UV.

La présente invention a pour but de remédier aux inconvénients de l'art antérieur et de fournir de nouveaux matériaux en couches mince susceptibles d'être
5 utilisés pour revêtir des substrats transparents de type verrier, de nouveaux procédés de dépôt et de nouvelles installations.

L'invention repose sur le fait que l'on peut déposer des couches minces en diélectrique notamment oxyde et/ou nitrure avec exposition à un faisceau d'ions en contrôlant les conditions pour que le matériau de la couche finale ait un meilleur taux
10 de cristallisation, bien supérieur au taux de cristallisation du matériau déposé dans des conditions classiques, c'est-à-dire sans soumettre la couche à au moins un faisceau d'ion.

A cet égard, l'invention a pour objet un substrat notamment verrier selon la revendication 1. Le substrat selon l'invention est revêtu d'au moins une couche
15 mince diélectrique, déposée par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique et de préférence réactive en présence d'oxygène et/ou d'azote avec exposition à au moins un faisceau d'ions issu d'une source ionique, la couche diélectrique déposée avec exposition au faisceau d'ions est cristallisée.

Par « cristallisée », on entend le fait qu'au moins 30 % de la matière
20 constitutive de la couche de diélectrique exposée au faisceau d'ions est cristallisée et que la taille des cristallites est détectable par diffraction de rayons X, c'est-à-dire présente un diamètre supérieur à quelques nanomètres.

Le faisceau d'ion utilisé pour mettre en œuvre la présente invention est dit « à forte énergie » ayant typiquement une énergie de l'ordre de plusieurs centaines d'eV
25 à plusieurs milliers d'eV.

Avantageusement, on contrôle les paramètres de sorte que la couche de diélectrique déposée sur le substrat par pulvérisation cathodique avec exposition au faisceau d'ions présente une très faible rugosité.

Par « très faible rugosité », on entend le fait que la couche de diélectrique
30 exposée au faisceau d'ions présente une rugosité au moins 20 %, et de préférence au moins 50 %, inférieure à celle d'une même couche diélectrique non exposée au faisceau d'ions.

La couche de diélectrique exposée au faisceau d'ions peut ainsi présenter une rugosité inférieure à 0,1 nm pour une épaisseur de 10 nm.

Avantageusement, on peut également contrôler les paramètres de sorte que la couche a un indice très inférieur ou très supérieur à l'indice d'une couche déposée sans faisceau d'ions, mais qui peut aussi être voisin de l'indice d'une couche déposée sans faisceau d'ions.

- 5 Au sens de la présente description, un indice " voisin " s'écarte de la valeur de référence de l'ordre de 5 % au maximum.

L'invention peut également permettre de créer un gradient d'indice dans la couche déposée.

- 10 Ladite couche présente ainsi, dans une variante, un gradient d'indice ajusté suivant des paramètres de la source ionique.

- Avantageusement, pour au moins une partie des matériaux diélectrique susceptibles d'être déposés, quelque soit la modification d'indice réalisée, la densité de la couche de diélectrique déposée sur le substrat par pulvérisation cathodique avec exposition au faisceau d'ions peut être conservée à une valeur proche ou
15 identique.

Au sens de la présente description, une valeur de densité " proche " s'écarte de la valeur de référence de l'ordre de 10 % au maximum.

- L'invention s'applique en particulier à la réalisation d'une couche diélectrique en oxyde de métal ou de silicium, stoechiométrique ou non, ou en nitrure ou
20 oxynitrure de métal ou de silicium.

Notamment la couche diélectrique peut être en oxyde d'au moins un élément parmi le silicium, le zinc, le tantale, le titane, l'étain, l'aluminium, le zirconium, le niobium, l'indium, le cérium, le Tungstène. Parmi les oxydes mixtes envisageable on peut citer notamment l'oxyde d'indium et d'étain (ITO).

- 25 La couche peut être obtenue à partir d'une cathode d'un métal dopé, c'est à dire contenant un élément minoritaire : à titre d'illustration, il est courant d'utiliser des cathodes de zinc contenant une proportion mineure d'un autre métal tel que l'aluminium ou le gallium. Dans la présente description, on comprend par oxyde de zinc, un oxyde de zinc pouvant contenir une proportion mineure d'un autre métal.
30 en est de même pour les autres oxydes cités.

Par exemple, une couche en oxyde de zinc déposée selon l'invention peut présenter un taux de cristallisation supérieur à 90 % et notamment supérieur à 95 et une rugosité RMS inférieure à 1,5 nm et notamment de l'ordre de 1 nm.

- Cette couche d'oxyde de zinc déposée selon l'invention peut présenter un
35 indice de réfraction susceptible d'être ajusté à une valeur inférieure ou égal à 1,9

notamment de l'ordre de 1,35 à 1,95. Sa densité peut être maintenue à une valeur proche de $5,3 \text{ g/cm}^3$ et notamment à une valeur de l'ordre de $5,3 \text{ g/cm}^3 \pm 0,2$, identique à la densité d'une couche de ZnO déposée à basse pression qui est de l'ordre de $5,3 \text{ g/cm}^3$.

5 Des couches d'oxyde de zinc présentant un indice de réfraction ajusté à une valeur inférieure à 1,88 et voisine de cette valeur peuvent être obtenues en réglant les conditions de la pulvérisation cathodique (notamment la teneur en oxygène de l'atmosphère) de façon à s'écarter légèrement de la stoechiométrie de l'oxyde visé de manière à compenser l'impact du bombardement d'ions.

10 La couche diélectrique peut aussi être en nitrure ou oxynitrure de silicium. De telles couches de nitrure diélectrique peuvent être obtenues en réglant les conditions de la pulvérisation cathodique (notamment la teneur en azote de l'atmosphère) de façon à s'écarter légèrement de la stoechiométrie du nitrure visé de manière à compenser l'impact du bombardement d'ions.

15 De manière générale, le faisceau d'ions a pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques de la couche diélectrique.

De par le bombardement ionique, des quantités d'espèce(s) bombardée(s) sont introduites dans la couche, en une proportion qui dépend de la nature du mélange de gaz à la source et de la configuration source/cathode/substrat. A titre
20 d'illustration, une couche déposée sous bombardement d'un faisceau d'ions argon peut comprendre de l'argon en une teneur de l'ordre de 0,2 à 0,6 % atomique, notamment environ 0,45%.

La génération du faisceau d'ions par une source ionique, qui utilise des cathodes de fer doux ou de tout autre matériau, notamment paramagnétique, qui
25 s'érodent au cours du processus, peut être responsable de la présence de traces de fer dans la couche déposée. Il a été vérifié que du fer présent à un pourcentage inférieur à 3% atomique ou moins est acceptable car il ne perturbe pas les propriétés notamment optiques ou électriques de la couche. Avantagusement, les paramètres de dépôt (notamment la vitesse de transport du substrat) sont ajustés pour avoir un
30 taux de fer inférieur à 1% atomique.

Grâce au maintien de caractéristiques optiques usuelles, il est très aisé d'incorporer les couches de diélectriques ainsi obtenues dans des empilements connus pour la fabrication de vitrages dits fonctionnels, en particulier utilisant une couche fonctionnelle métallique à base d'argent.

Des empilements spécifiques peuvent être conçus incorporant un diélectrique d'indice ajusté à une valeur différente du standard.

L'invention a ainsi pour objet un substrat revêtu d'un empilement de couches dans lequel une couche d'argent est disposée au-dessus de ladite couche diélectrique exposée au faisceau d'ions. Une autre couche diélectrique au moins
5 peut ensuite être disposée au-dessus de cette couche d'argent.

Cette configuration se révèle particulièrement avantageuse lorsque la couche diélectrique inférieure est à base d'oxyde de zinc et/ou d'étain car elles donnent lieu à une croissance de la couche d'argent sur la couche d'oxyde particulièrement bien
10 orientée, avec des performances finales améliorées. Il est connu que la présence d'une couche d'oxyde de zinc sous l'argent influence notablement la qualité de ladite couche d'argent. La formation de la couche d'argent sur la couche d'oxyde de zinc déposée selon l'invention fournit une amélioration tout à fait remarquable.

On observe en effet que la couche d'argent ainsi formée présente une
15 cristallisation améliorée, avec une augmentation de 15 à 40 % de la phase cristalline par rapport à la phase amorphe (diffraction des plans (111)).

A cet égard, l'invention a également pour objet un procédé selon l'invention améliorant la cristallisation d'une couche d'argent déposée sur une couche diélectrique, notamment sur une couche diélectrique à base d'oxyde de zinc selon
20 lequel on dépose ladite couche diélectrique sur le substrat par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique et de préférence réactive en présence d'oxygène et/ou d'azote, avec exposition à au moins un faisceau d'ions provenant, de préférence d'une source linéaire. Suivant ce procédé, on dépose au moins une couche fonctionnelle notamment à base d'argent sur ladite couche
25 diélectrique et on réalise une cristallisation de ladite couche fonctionnelle. On peut alors augmenter la taille des cristallites de la couche d'argent de l'ordre de 15 à 40%, notamment de 30 à 40% (diffraction des plans (111)).

Ceci se traduit par une réduction de la résistivité de l'argent (directement liée aux propriétés d'émissivité énergétique), ou une réduction de la résistance de
30 surface R_{\square} d'au moins 10% à épaisseur d'argent égale, avec une R_{\square} inférieure à $6 \Omega / \square$, voire inférieure à $2,1 \Omega / \square$, notamment de l'ordre de $1,9 \Omega / \square$.

Ces substrats sont ainsi particulièrement avantageux pour la réalisation de vitrages bas émissifs ou de contrôle solaire, ou bien d'éléments translucides à conduction électrique élevée tels que des écrans de blindage électromagnétique de
35 dispositifs d'affichage à plasma.

Dans ces substrats, une autre couche diélectrique peut être disposée au-dessus de la couche d'argent. Elle peut être choisie à base des oxydes ou nitrures ou oxynitrures mentionnés ci-dessus. Elle-même peut ou non être déposée avec exposition à un faisceau d'ions.

- 5 L'empilement peut comporter au moins deux couches d'argent, voire trois ou quatre couches d'argent.

Des exemples d'empilement réalisables selon l'invention comprennent les séquences des couches suivantes :

... ZnO ⁽ⁱ⁾ / Ag /oxyde tel que ZnO ...

- 10 ... Si₃N₄ / ZnO ⁽ⁱ⁾ / Ag / oxyde tel que ZnO ...

... Si₃N₄ / ZnO ⁽ⁱ⁾ / Ag / Si₃N₄ / (éventuellement oxyde) ...

... Si₃N₄ / ZnO ⁽ⁱ⁾ / Ag / Si₃N₄ / ZnO ⁽ⁱ⁾ / Ag / Si₃N₄ ...

... Si₃N₄ / ZnO ⁽ⁱ⁾ / Ag / Si₃N₄ / ZnO ⁽ⁱ⁾ / Ag / Si₃N₄ / (oxyde)...

où ⁽ⁱ⁾ indique que la couche est exposée au faisceau d'ions

- 15 et où une couche de métal bloqueur peut être intercalée en dessus et/ou en dessous d'au moins une couche d'argent.

Le substrat utilisé pourrait également être en matière plastique, notamment en matière plastique transparente.

- L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un substrat tel
20 que décrit précédemment c'est-à-dire un procédé de dépôt d'un empilement, dans lequel on dépose au moins une couche diélectrique sur le substrat par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique et de préférence réactive en présence d'oxygène et/ou d'azote, dans une enceinte de pulvérisation, avec exposition à au moins un faisceau d'ions issu d'une source ionique. Selon le procédé
25 selon l'invention, on crée le faisceau d'ions à partir d'une source linéaire et l'indice de réfraction de ladite couche diélectrique exposée au faisceau d'ions peut être ajusté en fonction de paramètres de la source ionique.

- L'indice de réfraction de la couche diélectrique exposée au faisceau d'ions peut ainsi être abaissé ou augmenté par rapport à l'indice de cette couche déposée
30 sans faisceau d'ions.

Avantageusement, pour au moins une partie des matériaux diélectriques susceptibles d'être déposés, quelque soit la modification d'indice réalisée, on conserve la densité de la couche de diélectrique déposée sur le substrat par pulvérisation cathodique avec exposition au faisceau d'ions.

L'exposition au faisceau d'ions est opérée dans l'enceinte de pulvérisation simultanément et/ou successivement au dépôt de la couche par pulvérisation.

Par « simultanément » on entend le fait que la matière constitutive de la couche mince diélectrique subit les effets du faisceau d'ions alors qu'elle n'est pas encore complètement déposée, c'est-à-dire qu'elle n'a pas encore atteint son épaisseur finale.

Par « successivement » on entend le fait que la matière constitutive de la couche mince diélectrique subit les effets du faisceau d'ions alors qu'elle est complètement déposée, c'est-à-dire après qu'elle ait atteint son épaisseur finale.

Dans la variante à exposition simultanée au dépôt, la position de la (ou des) source(s) ionique(s) est, de préférence, optimisée de manière à ce que le maximum de densité de particules pulvérisées issues de la cible se juxtapose avec le (ou les) faisceau(x) d'ions.

De préférence, pour la réalisation d'une couche diélectrique à base d'oxyde, on crée un faisceau d'ions oxygène avec une atmosphère d'oxygène très majoritaire, notamment à 100% d'oxygène à la source ionique, alors que l'atmosphère à la cathode de pulvérisation est de préférence composée à 100% d'argon.

Dans cette variante, l'exposition au faisceau d'ions se fait simultanément au dépôt de la couche par pulvérisation. A cet effet, il n'est pas nécessaire de limiter l'énergie des ions comme dans l'art antérieur ; au contraire, on crée avantageusement un faisceau d'ions d'énergie comprise entre 200 et 2000 eV, voire comprise entre 500 et 5000 eV, notamment de 500 à 3000 eV.

On peut diriger le faisceau d'ions sur le substrat et/ou sur la cathode de pulvérisation, notamment dans une direction ou un angle non nul avec respectivement la surface du substrat et/ou de la cathode, tel que le faisceau d'ions se juxtapose au flux des espèces neutres éjectées de la cible par pulvérisation.

Cet angle peut être de l'ordre de 10 à 80° par rapport à la normale au substrat, mesurée par exemple à la verticale du centre de la cathode, et notamment à la verticale de l'axe de la cathode lorsqu'elle est cylindrique.

Dans le cas d'un flux direct sur la cible, le faisceau d'ions issus de la source se juxtapose au " race track " de la cible créé par la pulvérisation, c'est-à-dire que les centres des deux faisceaux, issus respectivement de la cathode et de la source ionique se rencontrent à la surface du substrat.

Avantageusement, le faisceau d'ions peut aussi être utilisé en dehors du race track et orienté vers la cathode, pour augmenter le taux d'utilisation de la cible (ablation). Le faisceau d'ions peut alors être orienté sur la cathode de pulvérisation selon un angle de +/- 10 à 80° par rapport à la normale au substrat passant par le
5 centre de la cathode, et notamment par l'axe de la cathode lorsqu'elle est cylindrique.

La distance source :substrat, dans une configuration séquentielle ou simultanée, est de 5 à 25 cm, préférentiellement de 10 cm +/- 5 cm.

La source ionique peut être positionnée avant ou après la cathode de
10 pulvérisation selon le sens de défilement du substrat (c'est-à-dire que l'angle entre la source ionique et la cathode ou le substrat est respectivement négatif ou positif par rapport à la normale au substrat passant par le centre de la cathode).

Dans une variante de l'invention, on crée un faisceau d'ions dans l'enceinte de pulvérisation à partir d'une source ionique linéaire simultanément au dépôt de la
15 couche par pulvérisation puis on opère un traitement supplémentaire de la couche déposée avec au moins un autre faisceau d'ions.

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée ci-après d'exemples de réalisation non limitatifs et de la figure 1 ci-jointe qui
20 illustre une vue en coupe longitudinale d'une installation selon l'invention.

En vue de la fabrication de vitrages dits " fonctionnels " (contrôle solaire, bas-émissif, vitrage chauffant ...), on dépose usuellement sur un substrat un empilement de couches minces comportant au moins une couche fonctionnelle.

25 Lorsque cette (ou ces) couche(s) fonctionnelle(s) notamment est (ou sont) à base d'argent, il est nécessaire de déposer une couche d'argent (épaisseur comprise entre 8 et 15 nm) dont la résistivité électronique et/ou l'émissivité normale soient minimales.

Pour se faire, il est connu que le film d'argent doit être déposé sur une
30 sous-couche d'oxyde :

(i) de zinc parfaitement cristallisé (phase wurtzite) avec une orientation préférentielle constituée par les plans basaux (plans 0002) parallèles au substrat.

(ii) parfaitement lisse (rugosité minimale).

Les solutions techniques actuelles permettant de déposer l'oxyde de zinc
35 ne permettent pas d'obtenir conjointement ces deux caractéristiques.

Par exemple :

- Les solutions permettant de cristalliser l'oxyde de zinc (chauffer le substrat, augmenter la puissance cathodique, augmenter l'épaisseur, augmenter la teneur en oxygène) entraînent une augmentation de la rugosité de la couche, ce qui entraîne une altération sensible des performances de la couche d'argent déposée dessus.
- Les solutions permettant de déposer un oxyde de zinc peu ou pas rugueux (dépôt à basse pression, dépôt sur une très faible épaisseur) entraînent une amorphisation partielle de la couche d'argent, ce qui altère la qualité de la croissance hétéro-épitaxiale de l'argent sur le ZnO.

Dans le cadre de l'invention, on a observé de façon surprenante que le dépôt notamment d'oxyde de zinc, mais aussi de nombreux autres diélectriques, assisté par un faisceau d'ions issus d'une source linéaire permet sous certaines conditions de déposer une couche fortement cristallisée avec une rugosité extrêmement faible. Ceci permet d'améliorer considérablement la qualité de la couche d'argent épitaxiée sur le diélectrique sous-jacent et donc les performances tant optiques que mécaniques des empilements.

Exemple de référence 1

Dans cet exemple, on applique une couche d'oxyde de zinc de 40 nm d'épaisseur sur un substrat en verre à l'aide d'une installation (10) illustrée figure 1.

Cette installation de dépôt comporte une enceinte de pulvérisation (2) sous vide dans laquelle le substrat (1) défile sur des moyens de convoyage non illustrés ici, selon la direction et le sens illustrés par la flèche F.

Cette installation (2) comporte un système de pulvérisation cathodique (5) assistée par champ magnétique. Ce système comporte au moins une cathode rotative cylindrique (mais elle pourrait également être plane), qui s'étend sensiblement sur toute la largeur du substrat, l'axe de la cathode étant disposé sensiblement parallèlement au substrat. Ce système de pulvérisation cathodique (5) est positionné à une hauteur H5 de 265 mm au-dessus du substrat.

La matière extraite de la cathode du système de pulvérisation est projetée vers le substrat sensiblement selon un faisceau (6).

L'installation (2) comporte aussi une source ionique linéaire (4) émettant un faisceau d'ions (3), qui s'étend également sensiblement sur toute la largeur du substrat. Cette source ionique linéaire (4) est positionnée à une distance L4 de 170

mm de l'axe de la cathode, avant la cathode au regard du sens de défilement du substrat, à une hauteur H4 de 120 mm au-dessus du substrat.

Le faisceau d'ion (3) est orienté d'un angle A par rapport à la verticale au substrat passant par l'axe de la cathode.

5

Ce dépôt est réalisé par une technique connue de pulvérisation cathodique sur le substrat (1) qui défile dans une enceinte de pulvérisation (2) devant une cathode de type rotative, à base de Zn contenant environ 2% en poids d'aluminium dans une atmosphère contenant de l'argon et de l'oxygène.. La vitesse de défilement est de 1 m/min au moins.

Les conditions de dépôt reportées dans le tableau 1a ci-après sont adaptées pour créer une couche d'oxyde de zinc légèrement sous stoechiométrique avec un indice de 1,88 (alors qu'une couche de ZnO stoechiométrique a un indice de 1,93-1,95).

Cette couche est analysée par réflectométrie de rayons X pour déterminer sa densité, l'épaisseur et par diffraction des rayons X pour déterminer sa cristallinité. Le spectre révèle un pic à $2\theta = 34^\circ$ typique de ZnO (0002). On déduit du spectre de diffraction la taille des cristallites par le formule classique de Scherrer et en utilisant les paramètres fondamentaux.

On mesure également la transmission lumineuse à travers le substrat, la réflexion lumineuse à partir du substrat et la résistance par carré. Les valeurs mesurées sont reportées dans le tableau 1b ci-après.

25 Exemple 1

Dans cet exemple, on applique selon l'invention une couche d'oxyde de zinc de 40 nm d'épaisseur sur un substrat en verre.

Ce dépôt est réalisé par pulvérisation cathodique sur le substrat qui défile dans la même enceinte de pulvérisation qu'à l'exemple de référence 1 dans une atmosphère à la cathode de pulvérisation contenant uniquement de l'argon. Une source ionique linéaire disposée dans la chambre de pulvérisation est utilisée pour créer simultanément à la pulvérisation un faisceau d'ion, à partir d'une atmosphère à la source composée de 100% d'oxygène. La source est inclinée de façon à diriger le faisceau vers le substrat avec un angle de 30° .

Ces conditions de dépôt modifiées permettent de réaliser une couche d'oxyde de zinc ayant un indice de 1,88 dont la densité est identique à celle du matériau de référence.

Les propriétés optiques ne sont que peu affectées par l'exposition au faisceau d'ions.

Le spectre de diffraction des rayons X révèle un pic (0002) de ZnO très intense qui montre, à épaisseur constante de ZnO, une augmentation de la quantité de ZnO qui cristallise et/ou une orientation plus prononcée.

On mesure par SIMS une teneur en fer inférieure à 1% atomique.

On mesure par spectrométrie à rétrodiffusion Rutherford que la couche de ZnO contient une quantité d'argon de 0,45% atomique.

		Pulvérisation			Source ionique		
	Pression	Puissance	Ar	O ₂	Energie	Ar	O ₂
Unités	μbar	kW	sccm	sccm	eV	sccm	sccm
Ex réf 1	0,8	3,0	80	70	--	--	--
Ex 1	0,9	3,0	100	0	2000	0	80

Tableau 1a

	Propriétés						
	densité	indice	T _L	R _L	R ₀	Taille cristallites ZnO (nm)	
Unités	g/cm ³		%	%	Ω / □	Scherrer	Par. Fond.
Ex réf 1	5,30	1,88	83,8	16,1	∞	17	15
Ex 1	5,30	1,54	88,9	9,8	∞	12	12

Tableau 1b

Exemple 2

Dans cet exemple, on réalise sur un substrat de verre un empilement :

ZnO 10 nm / Ag 19,5 nm / ZnO 10 nm

où la couche d'oxyde de zinc inférieure est obtenue comme à l'exemple 1 avec exposition à un faisceau d'ions.

On procède comme à l'exemple 1 pour réaliser la couche inférieure, en adaptant le temps de séjour du substrat dans la chambre pour réduire à 10 nm l'épaisseur de la couche d'oxyde.

On fait ensuite défiler le substrat devant une cathode d'argent dans une atmosphère composée à 100% d'argon, puis à nouveau devant une cathode de zinc dans une atmosphère d'argon et d'oxygène dans les conditions de l'exemple de référence 1.

Cet empilement est analysé par diffraction des rayons X pour déterminer son état de cristallisation. Le spectre révèle un pic à $2\theta = 34^\circ$ typique de ZnO et un pic à $2\theta = 38^\circ$ typique de l'argent. On déduit du spectre de diffraction la taille des cristallites d'argent par la formule classique de Scherrer et en utilisant les paramètres fondamentaux.

On mesure également la transmission lumineuse à travers le substrat, la réflexion lumineuse à partir du substrat et la résistance de surface.

Les résultats sont reportés dans le tableau 2 ci-après.

On compare ces propriétés à celles d'un exemple de référence 2 où la couche d'oxyde de zinc inférieure est réalisée sans exposition au faisceau d'ions.

La comparaison révèle que la cristallisation de la couche d'argent est considérablement améliorée lorsque la couche d'oxyde de zinc sous-jacente est réalisée avec exposition au faisceau d'ions, ce qui se traduit par une résistance de surface plus faible, soit une conductivité améliorée.

	Propriétés				
	T_L	R_L	R_\square	Taille cristallites Ag (nm)	
Unités	%	%	Ω / \square	Scherrer	Par. Fond.
Ex réf 2	52,3	45,5	2,07	15,7	15,3
Ex 2	58,6	40,7	1,86	17,4	17,6

Tableau 2

25

Exemple de référence 3

Dans cet exemple, on réalise sur un substrat de verre un empilement :

Substrat	SnO ₂	TiO ₂	ZnO	Ag	NiCr	SnO ₂
	15	8	8	10	0,6	30

où la couche d'oxyde de zinc inférieure est obtenue comme à l'exemple 1 avec exposition à un faisceau d'ions.

On procède comme à l'exemple 1 pour réaliser la couche d'oxyde de zinc en adaptant le temps de séjour du substrat dans la chambre pour réduire à 8 nm
5 l'épaisseur de la couche d'oxyde.

On fait ensuite défiler le substrat devant une cathode d'argent dans une atmosphère composée à 100% d'argon.

Les propriétés optiques et performances de l'exemple de référence 3 en
10 simple vitrage (SV) et en double vitrage (DV 4/15/4 dont la lame intérieure est composée à 90 % d'Ar) sont exposées dans le tableau 3 ci-après.

Exemple 3

15 Cet exemple est réalisé dans les mêmes conditions de dépôt que celles de l'exemple de référence 3, sauf en ce qu'une source ionique linéaire est disposée dans la chambre de pulvérisation et est utilisée pour créer simultanément à la pulvérisation un faisceau d'ion lors de la réalisation de la couche à base d'oxyde de zinc, avec une atmosphère à la source composée de 100% d'oxygène. La source est
20 inclinée de façon à diriger le faisceau vers le substrat avec un angle de 30° et est positionnée à une distance d'environ 14 cm du substrat.

Ces conditions de dépôt modifiées permettent de réaliser une couche d'oxyde de zinc ayant un indice sensiblement identique à celui de la couche de référence.

Les propriétés optiques et performances de l'exemple 3 en simple vitrage
25 (SV) et en double vitrage (DV 4/15/4 dont la lame intérieure est composée à 90 % d'Ar) sont également exposées dans le tableau 3 ci-après.

		T _L (%)	R _L (%)	a*	b*	ε _n (%)	R _□ (Ω/□)
Ex réf 3	SV	86	4,4	3,7	-7,8		
Ex réf 3	DV	77,4	11,6	0,7	-3,8	5,5	5
Ex 3	SV	86,5	4,2	3,2	-7,7		
Ex 3	DV	77,7	11,5	0,5	-3,8	5	4,5

Tableau 3

Comme on peut le constater, les propriétés optiques ne sont que peu affectées par l'exposition au faisceau d'ions mais les propriétés thermiques sont fortement améliorées car un gain de 10 % est obtenu en terme de résistance par carré (R_{\square}) et d'émissivité normale (ϵ_n).

5

Exemple de référence 4

Un empilement présentant les épaisseurs suivantes (en nanomètres) est réalisé sur un substrat verrier, correspondant à l'empilement commercialisé par la société SAINT GOBAIN GLASS FRANCE sous la marque Planistar :

10

Substrat	SnO ₂	ZnO	Ag	Ti	ZnO	Si ₃ N ₄	ZnO	Ag	Ti	ZnO	Si ₃ N ₄
	25	15	9.0	1	15	56	15	13.5	1	15	21

Les propriétés optiques et performances de l'exemple de référence 4 en double vitrage (4/15/4 dont la lame intérieure est composée à 90 % d'Ar) sont exposées dans le tableau 4 ci-après.

15

Exemple 4

Un empilement présentant les mêmes épaisseurs que l'exemple de référence 4 est réalisé dans les mêmes conditions que celles de l'exemple de référence 4 , sauf en ce qu'une source ionique linéaire est disposée dans la chambre de pulvérisation et est utilisée pour créer simultanément à la pulvérisation un faisceau d'ion lors de la réalisation de chaque couche à base d'oxyde de zinc directement sous-jacente à chaque couche fonctionnelle à base d'argent.

20

L'atmosphère à la source est composée de 100% d'oxygène. La source est inclinée de façon à diriger le faisceau vers le substrat avec un angle de 30° et est positionnée à une distance d'environ 14 cm du substrat. L'énergie du faisceau d'ion est pour chaque passage de l'ordre de 1 000 eV. La pression à l'intérieur de la chambre est de 0,1 µbar lors du premier passage et de 4,3 µbar lors du deuxième passage, pour une puissance de la cible de 5,5 kW lors du premier passage et de 10 kW lors du deuxième passage.

25

Ces conditions de dépôt modifiées permettent de réaliser une couche d'oxyde de zinc ayant un indice sensiblement identique à celui de la couche de référence.

30

Les propriétés optiques et performances de l'exemple 4 en double vitrage (4/15/4 dont la lame intérieure est composée à 90 % d'Ar) sont également exposées dans le tableau 4 ci-après.

- 5 Comme on peut le constater, les propriétés optiques ne sont que peu affectées par l'exposition au faisceau d'ions mais les propriétés thermiques sont fortement améliorées car un gain également d'environ 10 % est obtenu en terme de résistance par carré (R_{\square}).

	T_L (%)	λ_d (nm)	p_e (%)	R_{ext} (%)	L^*	a^*	b^*	F.S. (CEN)	U (W/m ² .K)	R_{\square} (Ω/\square)
Ex réf 4	71,8	553	2,6	12,0	41,2	-2,3	-1,7	42	1,17	2,7
Ex 4	72,7	540	1,9	11,4	40,2	-2,7	-1,2	42	1,12	2,4

Tableau 4

10

Exemple 5

- On a déposé un empilement : verre/Si₃N₄/ZnO (25nm)/Ag (9 nm) puis mesuré les caractéristiques cristallographiques de l'oxyde de zinc et les caractéristiques
15 électriques de la couches d'argent. De plus; la rugosité RMS de verre/ZnO (25 nm) non recouvertes d'argent et réalisées avec les mêmes conditions que précédemment a été évaluée. L'angle d'inclinaison A de la source ionique par rapport au substrat : 30°. Les valeurs mesurées sont reportées dans le tableau 5 ci-après.

	Aire du pic de Bragg 0002 (ZnO) (u.a)	Rugosité RMS (nm) Mesurée par AFM (25 nm d'épaisseur)	Résistance par carré d'un film d'argent de 9 nm d'épaisseur
ZnO sans assistance ionique	0	1,8	8,2
U=1 500 V	78	1,4	7,0
U=3 000 V	19	1,4	6,8

Tableau 5

20

On donc ainsi observé de façon surprenante que l'utilisation d'un dépôt de ZnO assisté par faisceau d'ions permet dans l'empilement ci-dessus de diminuer la rugosité de la couche ainsi déposée.

5

Exemple 6

On a déposé des monocouches de TiO_2 sur verre avec ou non assistance par source ionique puis mesuré la rugosité par simulation des caractéristiques optiques (relation de dispersion) et par réflectométrie des rayons X. L'angle d'inclinaison A de la source ionique par rapport au substrat : 20° . Les valeurs mesurées sont reportées dans le tableau 6 ci-après.

	Rugosité optique (nm)	Rugosité Rayons X RMS (nm)
TiO2 sans assistance Ionique	1,7	1,5
U=1000 V	0	0,5
U=2000 V	0	0,7

Tableau 6

15 La présente invention est décrite dans ce qui précède à titre d'exemple. Il est entendu que l'homme du métier est à même de réaliser différentes variantes de l'invention sans pour autant sortir du cadre du brevet tel que défini par les revendications.

REVENDICATIONS

1. Substrat (1) notamment verrier, revêtu d'au moins une couche mince diélectrique déposée par pulvérisation cathodique, notamment assistée par
5 champ magnétique et de préférence réactive en présence d'oxygène et/ou d'azote, avec exposition à au moins un faisceau d'ions (3) issu d'une source ionique (4), caractérisé en ce que ladite couche diélectrique exposée au faisceau d'ions est cristallisée.
2. Substrat (1) selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite
10 couche de diélectrique déposée sur le substrat par pulvérisation cathodique avec exposition au faisceau d'ions présente une très faible rugosité.
3. Substrat (1) selon la revendication 2, caractérisé en ce que la couche diélectrique exposée au faisceau d'ions présente une rugosité au moins 20 % inférieure à celle d'une même couche diélectrique non exposée au faisceau
15 d'ions..
4. Substrat (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche diélectrique est en oxyde de métal ou de silicium, stoechiométrique ou non, ou en nitrure ou oxynitrure de métal ou de silicium.
- 20 5. Substrat (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche diélectrique est en oxyde d'au moins un élément parmi le silicium, le zinc, le tantale, le titane, l'étain, l'aluminium, le zirconium, le niobium, l'indium, le cérium, le Tungstène.
6. Substrat (1) selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche
25 est en oxyde de zinc et présente un indice de réfraction inférieur ou égal à 1,95, notamment de 1,35 à 1,95.
7. Substrat (1) selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que la couche est en oxyde de zinc et présente un taux de cristallisation supérieur à 90 % et notamment supérieur à 95 %.
- 30 8. Substrat (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ladite couche diélectrique est en nitrure ou oxynitrure de silicium.

9. Substrat (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche a une teneur en argon de l'ordre de 0,2 à 0,6% atomique.

10. Substrat (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche a une teneur en fer inférieure ou égale à 3% atomique.

11. Substrat (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'un empilement de couches dans lequel une couche d'argent est disposée au-dessus de ladite couche diélectrique exposée au faisceau d'ions.

12. Substrat (1) selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'une autre couche diélectrique est disposée au-dessus de la couche d'argent.

13. Substrat (1) selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que l'empilement comporte au moins deux couches d'argent.

14. Substrat (1) selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce qu'il présente une résistance de surface R_s inférieure à $6 \Omega / \square$, voire inférieure à $2,1 \Omega / \square$, notamment de l'ordre de $1,9 \Omega / \square$.

15. Vitrage et notamment double vitrage ou vitrage feuilleté comportant au moins un substrat (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes.

16. Procédé de dépôt sur un substrat (1) dans lequel on dépose au moins une couche mince diélectrique sur le substrat par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique et de préférence réactive en présence d'oxygène et/ou d'azote, dans une enceinte de pulvérisation (2), avec exposition à au moins un faisceau d'ions (3) issu d'une source ionique (4), caractérisé en ce que l'on crée un faisceau d'ions dans l'enceinte de pulvérisation et en ce que l'on réalise une cristallisation de ladite couche diélectrique exposée au faisceau d'ions.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'on crée un faisceau d'ions oxygène.

18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, caractérisé en ce que l'on crée un faisceau d'ions d'énergie comprise entre 200 et 2000 eV, voire comprise entre 500 et 5000 eV.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que ladite couche de diélectrique déposée sur le substrat par

pulvérisation cathodique avec exposition au faisceau d'ions présente une très faible rugosité.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, caractérisé en ce qu'une exposition à un faisceau d'ions est opérée
5 simultanément au dépôt de la couche par pulvérisation.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, caractérisé en ce qu'une exposition à un faisceau d'ions est opérée successivement au dépôt de la couche par pulvérisation.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 21,
10 caractérisé en ce que l'on dirige un faisceau d'ions sur le substrat (1), notamment dans une direction formant un angle non nul avec la surface du substrat, de préférence dans une direction formant un angle de 10 à 80° avec la surface du substrat.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 22,
15 caractérisé en ce que l'on dirige un faisceau d'ions sur au moins une cathode, notamment dans une direction formant un angle non nul avec la surface de la cathode, de préférence dans une direction formant un angle de 10 à 80° avec la surface de cette cathode.

24. Procédé selon l'une des revendications 16 à 23, caractérisé en ce que
20 l'on crée le faisceau d'ions à partir d'une source linéaire.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 24 caractérisé en ce que l'on dépose au moins une couche fonctionnelle notamment à base d'argent sur ladite couche diélectrique et en ce que l'on réalise une cristallisation de ladite couche fonctionnelle.

25 26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'on augmente de l'ordre de 30 à 40% la taille des cristallites de la couche d'argent.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 26, caractérisé en ce que la couche diélectrique est à base d'oxyde de zinc.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 27,
30 caractérisé en ce que l'on crée un faisceau d'ions (3) dans l'enceinte de pulvérisation (2) à partir d'une source ionique linéaire (4) simultanément au dépôt de la couche par pulvérisation puis en ce que l'on opère un traitement supplémentaire de la couche déposée avec au moins un autre faisceau d'ions.

29. Installation (10) de dépôt sur un substrat (1), notamment verrier, pour la fabrication du substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 ou pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 28, comportant une enceinte de pulvérisation (2) dans laquelle on dépose au moins
- 5 une couche mince diélectrique sur le substrat par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique et de préférence réactive en présence d'oxygène et/ou d'azote, avec exposition à au moins un faisceau d'ions (3), caractérisée en ce qu'elle comporte dans l'enceinte de pulvérisation (2) au moins une source ionique linéaire (4) capable de créer au moins un faisceau
- 10 d'ions.
30. Installation (10) selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'une source ionique linéaire est disposée de manière à diriger un faisceau d'ions sur le substrat, notamment dans une direction formant un angle non nul, de préférence de 10 à 80° avec la surface du substrat.
- 15 31. Installation (10) selon la revendication 29 ou 30, caractérisée en ce qu'une source ionique linéaire est disposée de manière à diriger un faisceau d'ions sur au moins une cathode, notamment dans une direction formant un angle non nul, de préférence de 10 à 80° avec la surface de cette cathode.

Fig. 1

